بررسی واکنش‌های فصل مشترک بین پودر هیدرید تیتانیم (TiH_2) و مذاب آلومینیم خالص*

علی رسولی[۱]		مهدی دیواندری[۲]		حمیدرضا شاهوردی[۳]		سید محمد علی بوترابی[٤]

چکیده

در اسفنج‌های آلومینیمی، حباب‌ها در نتیجه‌ی تجزیه‌ی پودر هیدرید تیتانیم (TiH_2) در تماس با مذاب آلومینیم تولید می‌شوند. بنابراین، بررسی این واکنش‌ها نقش مهمی در تعیین سازوکار تجزیه‌ی هیدرید تیتانیم در مذاب آلومینیم دارد. در این تحقیق، پودر هیدرید تیتانیم در بازه‌های دمایی مختلف، الف): ۷۰۰ -۷۵۰ °C ، ب): ۷۵۰ -۸۰۰ °C و ج): ۸۰۰ -۱۰۰۰ °C، در تماس با مذاب آلومینیم قرار داده شد. پس از انجماد مذاب، از جامد ایجاد شده تصویرهای SEM تهیه شد، و بر روی آن‌ها تحلیل EDAX انجام شد. نتایج نشان دادند که هنگام تماس پودر هیدرید تیتانیم با مذاب، لایه‌ی نازکی از $TiAl_3$ در اطراف ذرات پودر ایجاد می‌شود. در بازه‌ی دمایی (الف)، لایه‌ی $TiAl_3$ تشکیل شده تقریباً پیوسته بود و در نتیجه، فرایند تجزیه با نفوذ درونی (نفوذ اتم‌ها درون لایه‌ی $TiAl_3$) کنترل می‌شد. در بازه‌ی دمایی (ب)، لایه‌ی $TiAl_3$ از پیوستگی کافی برخوردار نبود و ضخامت کلی آن نسبت به بازه‌ی دمایی قبلی بیش‌تر بود. در این حالت، پودر حالت نیمه متلاشی شده به خود گرفت. بنابراین، فرایند تجزیه توسط نفوذ درونی و واکنش شیمیایی (واکنش بین مذاب و پودر هیدرید تیتانیم) کنترل می‌شد. در بازه‌ی دمایی (ج)، لایه‌ی $TiAl_3$ تشکیل شده در اطراف ذرات پودر متلاشی و درون مذاب پراکنده شد. به این ترتیب، فرایند تجزیه در این حالت با واکنش شیمیایی کنترل می‌شد. با افزایش دمای مذاب، میزان ذرات پودر باقی‌مانده کاهش یافت. به‌دلیل کاهش ضخامت لایه‌ی $TiAl_3$ تشکیل شده در اطراف ذرات پودر و ناپیوستگی آن، سرعت فرایند تجزیه با افزایش دمای مذاب افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی هیدرید تیتانیم، مذاب آلومینیم، کنترل شیمیایی، کنترل نفوذ درونی، واکنش‌های فصل مشترک.

Study of the Interface Reactions between Titanium Hydride Powder (TiH_2) and Pure Aluminum Melt

A. Rasooli		M. Divandari		H. R. Shahverdi		M. A. Boutorabi

Abstract

In aluminum foams, bubbles are formed as a result of the decomposition of TiH_2 powder in contact with the molten aluminum. Hence, the study of these reactions has an important effect in determining the mechanism of decomposition of TiH_2 inside the molten aluminum. In this research, TiH_2 powder was put in contact with the molten aluminum at various temperature ranges, i.e. a)700-750ºC, b)750-800ºC and c)800-1000ºC. After solidification of the melt, the solidified samples were taken for the SEM and EDAX examinations. The results showed that as soon as the TiH_2 particles touch the melt, a thin layer of $TiAl_3$ is formed around the particles. At the temperature range of (a), the $TiAl_3$ layer formed was almost continuous, hence, the decomposition process was controlled by internal diffusion (diffusion of atoms within the $TiAl_3$ layer). At the temperature range of (b); the $TiAl_3$ layer had no sufficient continuity and its overall thickness was greater than that for the range (a). In this case, the powder particles had a semi-collapse shape. Consequently, the decomposition process was under the control of both the internal diffusion and the chemical reaction (reaction between the TiH_2 powder and the melt). At the temperature range of (c), the $TiAl_3$ layer formed around the TiH_2 particles was shattered and finally dispersed within the melt. Therefore, the decomposition process in this case was controlled by the chemical reaction. The amount of remaining powder particles decreased with an increase in the melt temperature. The rate of decomposition process increased with increasing the melt temperature, due to the decrease of the thickness of $TiAl_3$ layer formed around the particles, as well as its non-continuous character.

Key Words Titanium Hydride, Aluminum Melt, Chemical Control, Internal Diffusion Control, Interface Reactions.

---

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۷/۱۲/۱۷ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۹/۲/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) عهده‌دار مکاتبات: دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

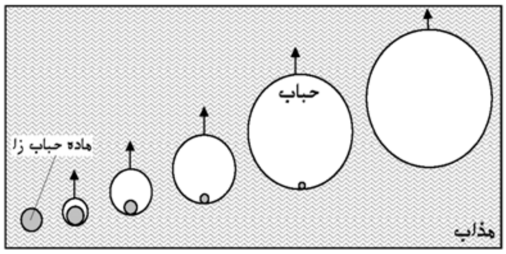
(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

(٤) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

واکنش پودر هیدرید تیتانیم بـا مـذاب آلـومینیم، عامـل اصلی تولیـد حبـاب در اسـفنج‌هـای آلـومینیمی اسـت [1-8]. در هنگام ورود پودر هیدریـد تیتـانیم بـه درون مذاب، ذرات پودر به‌وسیله‌ی مذاب احاطـه مـی‌شـوند (شکل ۱) [۹]. به‌دلیل بالاتر بودن دمای مـذاب نسبت به دمای تجزیه‌ی هیدرید تیتانیم (°C ٤۰۰)، بـا تمـاس پودر با مذاب انـرژی محرکـه‌ی لازم بـرای تجزیـه آن تأمین شده و جوانه‌ی اولیه‌ی حبـاب در اطـراف پـودر تشکیل می‌شود. تا هنگامی که ارتبـاط پـودر بـا مـذاب به‌طور کامل قطع نشده است، حباب درون مـذاب و در اطراف ذره‌ی هیدرید تیتانیم رشد کرده و به‌سـمت بـالا حرکت می‌کند [۹].



شکل ۱ شمایی از مراحل تولید حباب در مذاب با استفاده از ماده‌ی حباب‌زا [۹]

دو عامـل دمـا و انـدازه‌ی ذرات پـودر (سـطح ویـژه‌ی آن) بـر سـازوکار واکـنش مؤثرنـد (شـکل ۲). همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شـود، سـازوکار واکنش با افـزایش دمـا از کنتـرل شـیمیایی بـه کنتـرل نفوذی به‌دلیل افزایش سرعت واکـنش، تغییـر مـی‌کنـد [۱۰]. در صورتی‌که اندازه‌ی ذرات کوچـک باشـد، اثـر واکنش شیمیایی با افزایش دما جدی‌تر می‌شود.

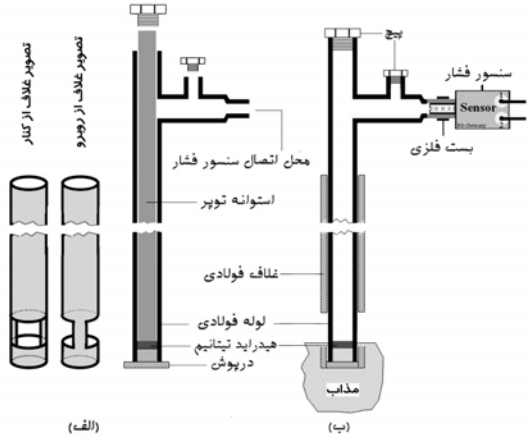
اگرچه محققین گـزارش‌هـای مختلفـی پیرامـون تجزیه‌ی هیدرید تیتـانیم ارائـه کـرده‌انـد [11،۲۱]، امّا گزارش زیادی در مورد سازوکار تجزیه‌ی آن در مذاب با قابلیّت شرح کامل شرایط و چگونگی وقـوع فراینـد تجزیه وجود ندارد [22]. بـه هـر حـال، گـزارش‌هـای محققین مختلف حاکی از تغییر سرعت تجزیه‌ی پـودر هیدرید تیتانیم است [11,19]، و این بـر پیچیـده بـودن سازوکار تجزیه‌ی هیدرید تیتانیم در مذاب دلالت دارد. می‌توان گفت که واکنش‌ها در فصـل مشـترک پـودر و مـذاب یکـی از عوامـل مهـم بـرای تشـریح شـرایط حباب‌زایی هیدرید تیتـانیم در مـذاب آلـومینیم بـوده و می‌توان با بررسـی آن، سـازوکار دقیـق‌تـری از فراینـد تجزیه‌ی هیدریـد تیتـانیم در مـذاب ارائـه داد. در ایـن تحقیق، افزون بر واکـنش‌هـا در فصـل مشـترک پـودر هیدرید تیتانیم و مذاب آلـومینیم خـالص، تـأثیر تغییـر دمای مذاب بر آن‌ها نیز بررسی می‌شود.



شکل ۲ نمایش تاثیر دما و اندازه‌ی ذرات بر سازوکار انجام واکنش [۱۰].

روش آزمایش

با بررسی‌های اولیه‌ی پودر هیدرید تیتانیم (Merck) بـا درجه‌ی خلـوص بـالاتر از ۹۸٪، ترکیـب شـیمیایی بـر اساس الگوی XRD و کارت شماره‌ی ۹۸۳-۲۵ معـادل با TiH1.924 تعیین شد، و پس از بررسی آماری توزیع اندازه‌ی ذرات آن، انـدازه‌ی متوسـط تقریبـی ۸ تـا ۱۰ میکرون با حداکثر فراوانی ۸۵ درصد برای آن به‌دسـت آمد. در تهیه‌ی مذاب، از شـمش آلـومینیم بـا خلـوص تجاری (۹۹/۹٪) و کوره‌ی مقاومتی استفاده شـد. بـرای بررسی وقوع واکنش مذاب در تماس با پـودر، لولـه‌ای به همراه غلافی از فولاد زنگ نزن نوع ۳۰٤، مطـابق بـا تصویر شکل (۳- الف)، طراحی و سـاخته شـد. بـرای کسب اطمینان از پایان واکـنش و عـدم تمـاس مجـدد مذاب با محیط، انتهای باز لوله‌ی فولادی بـه حـس‌گـر فشار نوع BD (ساخت کشور آلمان) متصل شد.



شکل ۳ (الف) لوله، درپوش و پیچ‌ها، تصویرهای غلاف فولادی از روبرو و پهلو، و (ب) لوله و غلاف در کنار هم درون مذاب

ابتدا درپوش در انتهای لوله، مطابق با تصویر شکل (۳- الف)، محکم می‌شود. سپس پودر هیدرید تیتانیم به میزان ۰/۱ گرم از بالا درون لوله ریخته شده و به‌وسیله یک میله‌ی توپر کوبیده می‌شود. پس از خروج میله، پیچ‌ها و حس‌گر فشار، مطابق با تصویر شکل (۳- ب)، بسته می‌شوند. پس از آن، درپوش به‌آرامی از انتهای لوله جدا می‌شود تا به‌این ترتیب، پودر از درون لوله خارج نشود. در مرحله‌ی بعد، غلاف فولادی وارد مذاب شده و پس از مدتی، لوله‌ی فولادی حاوی پودر هیدرید تیتانیم به کمک غلاف درون مذاب آلومینیم وارد می‌شود. پس از ثابت شدن فشار گاز آزاد شده، لوله به‌همراه غلاف از مذاب خارج می‌شود تا به این وسیله مذابی که با پودر واکنش کرده است، منجمد شود. در انتهای این مراحل، از سطح مقطع افقی مذاب منجمد شده در انتهای لوله‌ی فولادی، تصویرهای میکروسکپی BSE تهیه شد. افزون بر این، بررسی EDAX نمونه‌ها در محل‌های مختلف آن‌ها انجام شد و در انتها، برای بررسی فازها و ترکیبات موجود در نمونه‌ها از تحلیل XRD در بازه‌های مختلف دمایی (الف): ۷۰۰ – ۷۵۰ °C، (ب): ۷۵۰ – ۸۰۰ °C و (ج): ۸۰۰ – ۱۰۰۰ °C، استفاده شد.

نتایج

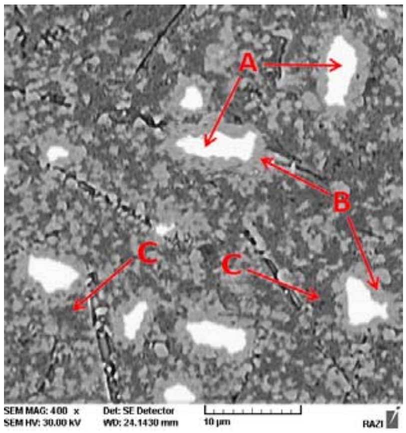
در شکل (٤)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی برگشتی مربوط به بازه‌های مختلف دمایی (الف): ۷۰۰ – ۷۵۰ °C، (ب): ۷۵۰ – ۸۰۰ °C و (ج): ۸۰۰ – ۱۰۰۰ °C، نشان داده شده‌اند. شکل (۵) نیز نتایج تحلیل EDAX مربوط به نقطه‌های A، B و C در تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی برگشتی در بازه‌های دمایی فوق را نشان می‌دهد. در شکل (٦)، الگوهای XRD مربوط به مذاب منجمد شده در تماس با پودر هیدرید تیتانیم در بازه‌های دمایی فوق‌الذکر، نمایش داده شده‌اند.

تحلیل نتایج

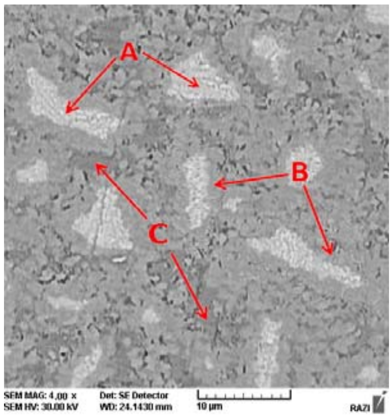
همان‌گونه که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، A ، B و C منطقه‌هایی هستند که در هر سه شرایط دمایی فوق‌الذکر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تحلیل EDAX مربوط به این منطقه‌ها در بازه‌های دمایی مختلف نشان داد که آن‌ها دارای ترکیب شیمیایی تقریباً یکسانی هستند. با توجه به نتایج حاصل از تحلیل EDAX نمونه‌ها و در بازه‌های دمایی مختلف در شکل (۵)، «Ti» به‌عنوان ترکیب شیمیایی در منطقه‌ی A، «$TiAl_3$» ترکیب شیمیایی در منطقه‌ی B ، و «Al» برای ترکیب شیمیایی در منطقه‌ی C تشخیص داده شد. با توجه به گزارش‌های ارائه شده توسط سایر محققین [6,16,24-25] و نیز، شرایط آزمون و عدم وجود هیدروژن در تحلیل EDAX ، هیدرید تیتانیم به‌عنوان ترکیب شیمیایی در منطقه‌ی A در نظر گرفته شد.

در بررسی تصویرهای BSE در بازه‌ی دمایی ۷۰۰ – ۷۵۰ °C و در دماهای نزدیک به ۷۰۰ °C، کانال‌هایی رو به بالا به‌سمت دیواره‌ی لوله مشاهده شدند که نقطه‌ی آغاز آن‌ها بیش‌تر در محل‌های حضور پودر درون مذاب بود (تصویر شکل (الف -٤)). افزون بر این، در بررسی تصویرهای BSE در دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C، حفره‌های بسیاری در اطراف منطقه‌های B (با

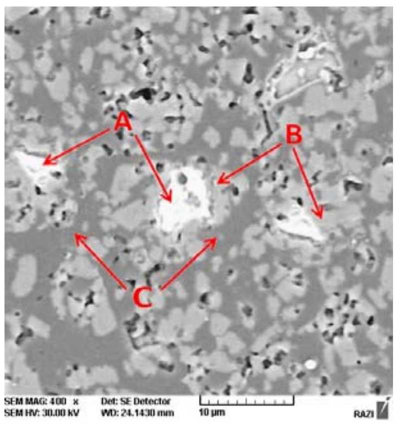
ترکیب $TiAl_3$ مشاهده شد (تصویر شکل (ج– ٤)). به نظر می‌رسد که حضور این حفره‌ها به‌دلیل تولید گاز ناشی از تجزیه‌ی حرارتی پودر هیدرید تیتانیم و یا، کاهش حلالیّت گاز هیدروژن در مذاب حین انجماد باشد.



(الف)

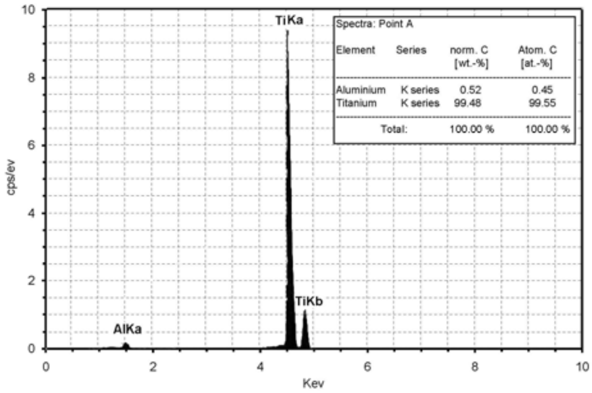


(ب)

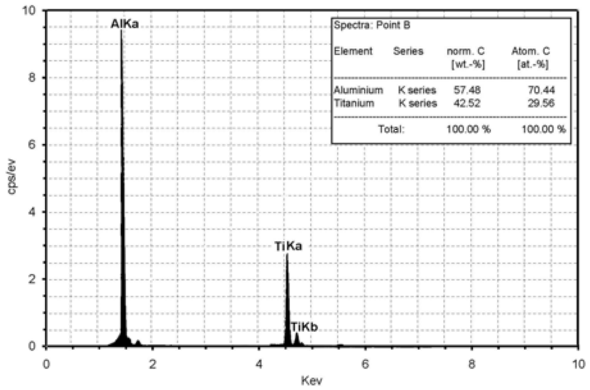


(ج)

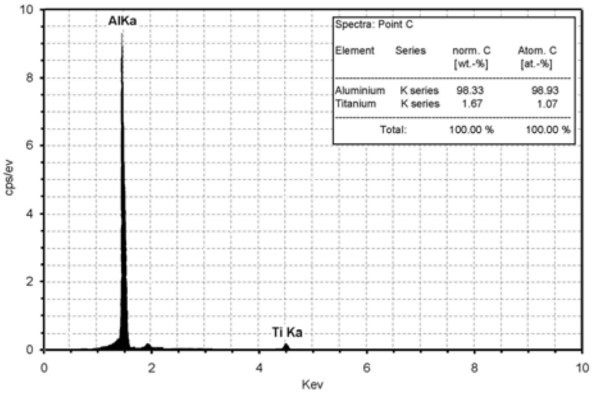
شکل ٤ تصویرهای میکروسکپ الکترونی برگشتی مربوط به مذاب منجمد شده در بازه‌های دمایی (الف): ٧٠٠– ٧٥٠ ºC ، (ب): ٧٥٠ – ٨٠٠ ºC و (ج): ٨٠٠– ١٠٠٠ ºC.



(الف)



(ب)

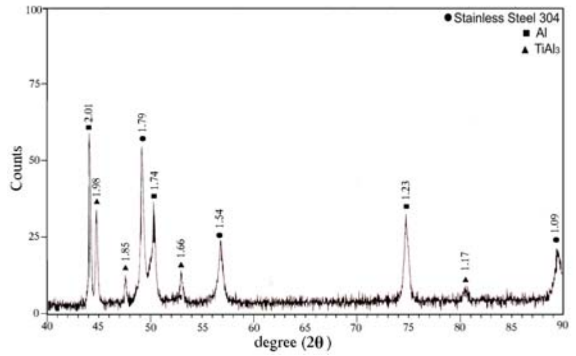


(ج)

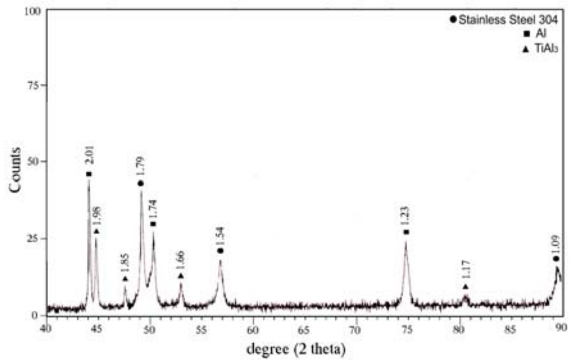
شکل ٥ نتایج تحلیل EDAX در بازه‌های دمایی مختلف؛ (الف) Ti در منطقه‌ی A، (ب) $TiAl_3$ در منطقه‌ی B، و (ج) Al در منطقه‌ی C

با بررسی الگوی XRD مربوط به نمونه‌ها و به‌کمک نرم افزار PCPDFWIN ، ترکیب‌ها و فازهای محتلف به این شکل تشخیص داده شدند: پیک‌های مربوط به آلومینیم مطابق با کارت شماره‌ی ٠٧٨٧–٠٤ ،

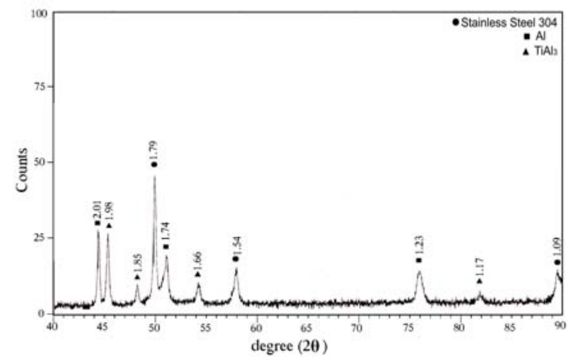
پیک‌های مربوط به ترکیب $TiAl_3$ مطابق با کارت شماره‌ی ۰۰۳۹–۲۶ ، و پیک‌های مربوط به فولاد زنگ‌نزن ۳۰٤ ($Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$) مطابق با کارت شماره‌ی ۰۳۹۷–۳۳. ظهور پیک‌های مربوط به فولاد زنگ‌نزن ۳۰٤، به‌دلیل استفاده از لوله و غلاف از جنس فولاد زنگ نزن نوع ۳۰٤ در آزمون‌ها بوده است.



(الف)

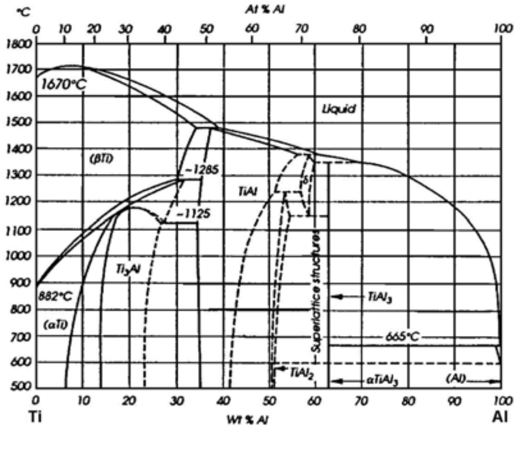


(ب)

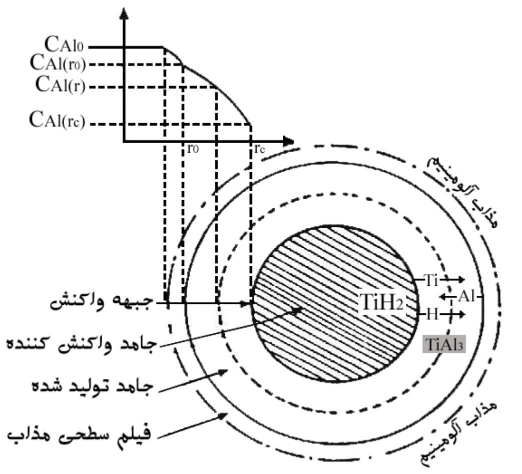


(ج)

شکل ٦ الگوهای XRD مربوط به مذاب منجمد شده در تماس با پودر هیدرید تیتانیم در بازه‌های دمایی (الف): ۷۰۰ –۷۵۰ ºC، (ب): ۷۵۰ –۸۰۰ ºC و (ج): ۸۰۰ –۱۰۰۰ ºC.



شکل ۷ نمودار فازی تعادلی Ti-Al [۲۳].



شکل ۸ مدل هسته‌ی در حال انقباض برای یک ذره [۳۲].

مطابق با نمودار فازی تعادلی Al-Ti در شکل (۷)، اگر میزان تیتانیم در دماهای بالاتر از ٦٦٥ ºC بیش از ۰/۱۵ درصد وزنی باشد، ترکیب $TiAl_3$ تشکیل می‌شود [23]. بنابراین، لایه‌ای از $TiAl_3$ در اطراف پودر حین انجام واکنش بین هیدرید تیتانیم و مذاب آلومینیم ایجاد می‌شود. در واکنش‌های فصل مشترک هنگام وقوع فرایند تجزیه‌ی پودر در تماس با مذاب آلومینیم، چهار پدیده از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند: ۱) انتقال جرم در مذاب، ۲) نفوذ درون لایه‌ی تشکیل شده، ۳)

جـذب و دفع سطحی، و ٤) واکنش شـیمیایی[25-26]. بر اساس مدل هسته‌ی در حـال انقبـاض (Shrinking-Core Model) [27]، و مطابق بـا آن‌چـه در شـکل (٨) مشاهده می‌شود، سه عامل اصلی زیر مشابه با آن‌چه در واکنش‌های گاز- جامد رخ مـی‌دهـد، در واکـنش‌هـای فصل مشترک نقش مهمی دارند[٢٨] :

الف) انتقال جرم در فاز مذاب آلومینیم.

ب) واکنش شیمیایی مواد واکنش کننده (Al و Ti).

ج) انتقال جرم درون محصولات واکنش (لایه‌ی $TiAl_3$ تشکیل شده در اطراف ذرات).

عامل اول به‌وسیله‌ی نفوذ اتم‌های آلـومینیم و گـاز هیدروژن درون لایه‌ی سطحی مذاب کنترل شـده و بـه ضخامت آن بستگی دارد. این عامل وابسته به پدیـده‌ی نفوذ خارجی(External Diffusion) اسـت. عامـل دوم به‌وسیله‌ی سینتیک شیمیایی واکنش بین پـودر هیدریـد تیتانیم و مذاب کنترل شده و به سازوکار حـاکم بـر آن بسـتگی دارد. ایـن عامـل بـه وقـوع واکـنش شـیمیایی (Chemical Reaction) مربوط می‌شود. عامل سـوم بـا نفوذ اتم‌های واکنش کننده درون لایه‌ی جامـد تشـکیل شده، برای رسیدن به جبهه‌ی واکنش، کنترل شده و بـه ضخامت لایه و نوع اتم‌های نفـوذ کننـده بسـتگی دارد. ایـن عامـل بـه پدیـده‌ی نفـوذ درونـی (Internal Diffusion) وابسته است. به این ترتیب، سه عامل نفوذ خارجی، واکنش شیمیایی و نفوذ درونی، کنترل کننده‌ی سرعت واکنش هیدرید تیتانیم با مـذاب بـوده و نقـش مهمی بر روی واکنش‌های فصل مشترک دارند.

به‌طور کلی می‌توان گفـت کـه هنگـام ورود لولـه درون غلاف فولادی، پودر بـه‌وسـیله‌ی مـذاب احاطـه می‌شود. ابتدا لایـه‌ی سـطحی مـذاب در اطـراف پـودر به‌وجود می‌آید. ضخامت این لایه به قدرت ترشوندگی پودر با مذاب، دمای مذاب، هم زدن مذاب و ماننـد آن بستگی دارد. از آن‌جا که هنگام تماس پودر بـا مـذاب، مقدار زیادی گاز هیدروژن آزاد می‌شود[3]، و از طرفی، پودر در سطح مذاب قرار دارد، گاز به سرعت از سطح مذاب دور می‌شود. بنابراین، لایه‌ی سطحی مذاب نازک بوده و می‌توان از آن صرف‌نظر کـرد. بـه ایـن ترتیـب، عامل نفوذ خـارجی سـریع بـوده و نمـی‌توانـد کنتـرل کننده‌ی سرعت فرایند باشد. این موضوع بـه‌خصـوص در مورد تولید اسفنج‌های آلومینیمی بـه‌روش آلپـوراس (Alporas)، [3]، صدق مـی‌کنـد. از آن‌جـا کـه مـذاب بلافاصله پس از ورود پودر هیدرید تیتانیم بـه سـرعت هم زده می‌شود، ضخامت لایه‌ی سطحی مـذاب بسـیار ناچیز خواهد بود.

واکنش زیر با برقراری تماس بین پـودر و مـذاب انجام شده و لایه‌ی نـازکی از $TiAl_3$ در اطـراف پـودر تشکیل می‌شود:

$$TiH_2(s) + Al(l) \rightarrow TiAl_3(s) + H_2(g) \qquad (١)$$

ادامه‌ی وقوع این واکنش، به نفوذ اتم‌های واکـنش کننــده درون لایــه‌ی $TiAl_3$ بسـتگی دارد. در ابتــدای واکنش، نفوذ در این لایه به‌دلیل نازک بـودن آن تقریبـاً سریع است، یعنی عامل نفوذ درونی سـریع بـوده و در نتیجه، عامل اصلی کنترل کننده‌ی سرعت فرایند واکنش شیمیایی خواهد بود. در ادامـه و بـا افـزایش ضـخامت لایه‌ی $TiAl_3$، نفـوذ اتـم‌هـای واکـنش کننـده در لایـه کاهش پیدا کرده و در نتیجه، نفوذ درونی عامـل اصـلی کنترل کننده‌ی سرعت فراینـد تجزیـه خواهـد بـود. در انتها و با افزایش بیش‌تر ضخامت لایـه‌ی $TiAl_3$، نفـوذ درونی کاهش یافته و سـرعت از نقطـه نظـر سـینتیکی صفر می‌شود.

با خروج غلاف و لولـه از درون مـذاب، مـذاب درون لوله شروع به انجماد می‌کند. به نظر می‌رسد کـه تا زمانی کـه دمـای لولـه و غـلاف از دمـای تجزیـه‌ی هیدرید تیتانیم (٤٠٠ °C) بالاتر باشد، تجزیه‌ی حرارتی پودر ادامه می‌یابـد و در دماهـای نزدیـک بـه ٧٠٠ °C، به‌صورت کانال‌هایی از منطقه‌های B (ترکیـب $TiAl_3$) به‌سمت دیواره‌های لوله و سطح مذاب در تصـویرهای میکروسکپ الکترونی ظاهر می‌شود (تصویر شـکل ٤- الف). امّا در دماهای بالاتر از ٨٠٠ °C و به‌دلیل متلاشی شدن ذرات پودر در مـذاب، گـاز ایجـاد شـده هنگـام تجزیه‌ی حرارتی پودر به‌صورت حفره‌های کوچـک در اطراف ذرات $TiAl_3$ (منطقه‌های B پراکنده در مـذاب) در تصویرهای میکروسکپی به‌وجـود مـی‌آیـد (تصـویر

شکل (٤- ج)). در بازه‌ی دمایی ^{o}C ۷۵۰- ۸۰۰ و به‌دلیل عدم وجود محل‌های مناسب برای ایجاد جوانه‌های اولیه برای حفره‌ها، کانال‌هایی مشابه با آن‌چه در دماهای نزدیک به ^{o}C ۷۰۰ و یا حفره‌هایی مشابه با آن‌چه در دماهای بالاتر از ^{o}C ۸۰۰ به وجود آمدند، در تصویرهای میکروسکپ الکترونی (تصویر شکل (٤- ب))، ظاهر نشده‌اند.

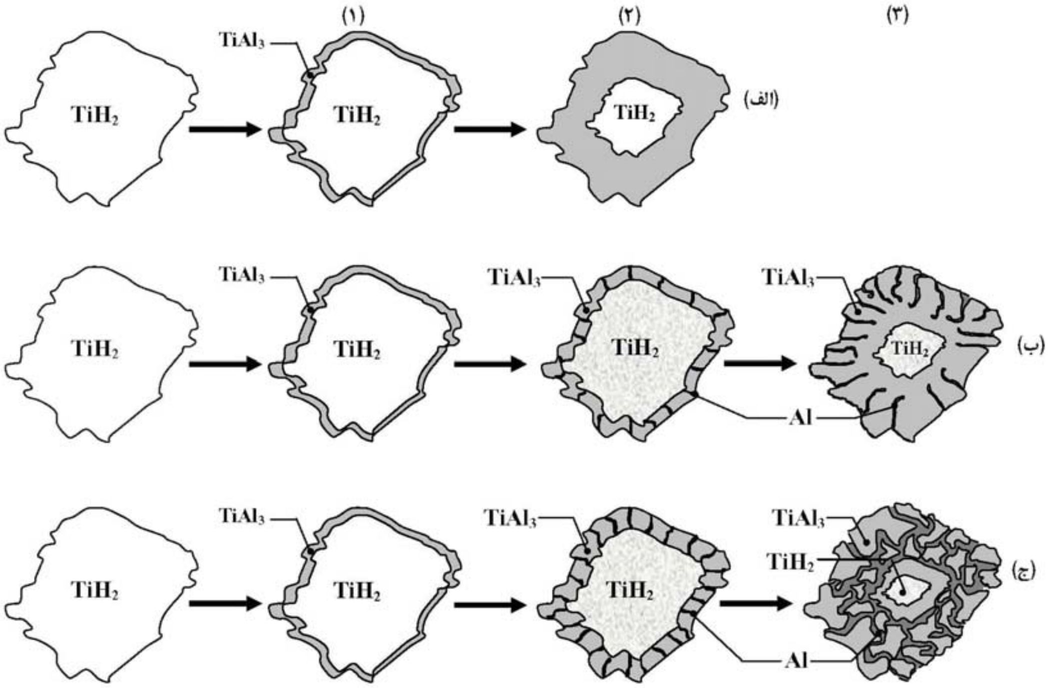
بر اساس نتایج به‌دست آمده و تحلیل‌های ارائه شده، واکنش‌های فصل مشترک پودر هیدرید تیتانیم با مذاب آلومینیم خالص در بازهای دمایی مختلف را می‌توان به سه دسته تقسیم‌بندی کرده و مدلی مطابق با شکل ۹ برای آن‌ها در نظر گرفت.

حالت اوّل: بازه‌ی دمایی ^{o}C ۷۰۰- ۷۵۰. در این شرایط و هنگام تماس پودر هیدرید تیتانیم با مذاب، ابتدا به‌دلیل واکنش پودر هیدرید تیتانیم با مذاب و تشکیل لایه‌ی نازک $TiAl_3$ در اطرف ذرات پودر (تصویر شکل ۹، الف-۱)، واکنش شیمیایی سازوکار کنترل کننده است. با ادامه‌ی واکنش و در نتیجه‌ی افزایش ضخامت لایه‌ی $TiAl_3$ (تصویر شکل ۹، الف-۲)، سرعت با سازوکار نفوذ درونی کنترل می‌شود. در انتها و با پایان تأثیر ذرات کوچک پودر و یا افزایش ضخامت لایه‌ی $TiAl_3$ برای ذرات بزرگ‌تر پودر، نفوذ اتم‌ها در لایه‌ی $TiAl_3$ بسیار کاهش یافته و شرایط به حالت تعادل سینتیکی می‌رسد و به این ترتیب، سرعت برابر با صفر می‌شود (تصویر شکل ٤- الف).

حالت دوم: بازه‌ی دمایی ^{o}C ۷۵۰- ۸۰۰ در این شرایط و هنگام تماس پودر هیدرید تیتانیم با مذاب، ابتدا لایه‌ی نازکی از $TiAl_3$ شبیه به حالت اول در اطراف ذرات پودر هیدرید تیتانیم تشکیل می‌شود (تصویر شکل ۹، ب-۱). سرعت در این حالت با واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. به‌دلیل افزایش سرعت واکنش TiH_2 با مذاب و تولید گاز درون توده‌ی پودر، پودر هیدرید تیتانیم به‌حالت نیمه متلاشی شده می‌رسد. در این حالت، به‌نظر می‌رسد که ذرات پودر هیدرید تیتانیم حالت متخلخل یافته‌اند (تصویر شکل ۹، ب-۲). در ادامه‌ی واکنش، لایه‌ی $TiAl_3$ تشکیل شده در اطراف پودر شکل پیوسته‌ای نداشته و کانال‌هایی در آن تشکیل می‌شود (تصویر شکل ۹، ب-۲). در این حالت، سرعت با واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. با تشکیل لایه‌ی پیوسته‌ای از $TiAl_3$ در فصل مشترک پودر هیدرید تیتانیم و لایه‌ی $TiAl_3$ (فصل مشترک $TiH_2/TiAl_3$) و نفوذ اتم‌ها درون لایه‌ی $TiAl_3$، سرعت با نفوذ درونی کنترل خواهد شد (تصویر شکل ۹، ب-۳). با افزایش ضخامت لایه‌ی پیوسته‌ی $TiAl_3$ در فصل مشترک $TiH_2/TiAl_3$، نفوذ اتم‌ها در لایه‌ی $TiAl_3$ بسیار کاهش یافته و شرایط به‌حالت تعادل سینتیکی می‌رسد (تصویر شکل ٤- ب).

حالت سوم: بازه‌ی دمایی ^{o}C ۸۰۰- ۱۰۰۰. در این شرایط و هنگام تماس پودر هیدرید تیتانیم با مذاب در دمای بالاتر از ^{o}C ۸۰۰، ابتدا لایه‌ی نازکی از $TiAl_3$ شبیه به حالت‌های اول و دوم در اطراف ذرات پودر هیدرید تیتانیم تشکیل می‌شود (تصویر شکل ۹، ج-۱). سازوکار فرایند در این حالت با واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. در ادامه و به‌دلیل سرعت بالای واکنش پودر با مذاب و تولید میزان زیادی گاز هیدروژن [۳، ۷ و ۱۵]، ابتدا کانال‌های زیادی در لایه‌ی $TiAl_3$ ایجاد می‌شود (تصویر شکل ۹، ج-۲) و در نتیجه‌ی آن، لایه‌ی $TiAl_3$ متلاشی شده و ذرات آن درون مذاب پراکنده می‌شوند (تصویر شکل ۹، ج-۳). در این حالت و شبیه به بازه‌ی دمایی ^{o}C ۷۵۰- ۸۰۰، سرعت با واکنش شیمیایی کنترل می‌شود.

در ادامه‌ی واکنش و با تشکیل لایه‌ی پیوسته‌ی $TiAl_3$ در فصل مشترک $TiH_2/TiAl_3$، نفوذ درونی سرعت را کنترل می‌کند. (تصویر شکل ۹، ج-۳). در پایان، با افزایش ضخامت لایه‌ی پیوسته‌ی $TiAl_3$ در اطراف پودر هیدرید تیتانیم، شرایط به‌حالت تعادل سینتیکی رسیده و سرعت برابر با صفر می‌شود (تصویر شکل ٤- ج).



شکل ۹ مدل پیشنهادی برای واکنش‌های فصل مشترک پودر TiH_2 و مذاب آلومینیم در بازه‌های دمایی (الف): ^{o}C ۷۰۰ –۷۵۰ ، (ب): ^{o}C ۷۵۰ –۸۰۰ و (ج): ^{o}C ۸۰۰ –۱۰۰۰

نتیجه‌گیری

– واکنش‌های فصل مشترک پودر هیدرید تیتانیم و مذاب آلومینیم خالص پیچیده بوده و در آن‌ها، لایه‌ی $TiAl_3$ در اطراف ذرات پودر تشکیل می‌شود.

– به‌نظر می‌رسد که در بازه‌ی دمایی ^{o}C ۷۰۰ –۷۵۰ و به‌دلیل تشکیل لایه‌ی تقریباً پیوسته‌ای از $TiAl_3$ در اطراف ذرات پودر، نفوذ اتم‌های آلومینیم و هیدروژن درون لایه‌ی $TiAl_3$ عامل اصلی کنترل کننده‌ی فرایند تجزیه‌ی پودر هیدرید تیتانیم باشد.

– به‌نظر می‌رسد که در بازه‌ی دمایی ^{o}C ۷۵۰ –۸۰۰ و به‌دلیل تشکیل لایه‌ی پیوسته‌ی $TiAl_3$ در فصل مشترک $TiH_2/TiAl_3$ و لایه‌ی $TiAl_3$ حاوی کانال در اطراف ذرات پودر، فرایند تجزیه با دو عامل هم‌زمان واکنش شیمیایی و نفوذ اتم‌های هیدروژن و آلومینیم درون لایه $TiAl_3$ کنترل می‌شود.

– در بازه‌ی دمایی ^{o}C ۸۰۰ –۱۰۰۰ و به‌دلیل متلاشی شدن لایه‌ی $TiAl_3$ در اطراف ذرات پودر هیدرید تیتانیم، به‌نظر می‌رسد که واکنش شیمیایی عامل اصلی کنترل کننده‌ی فرایند تجزیه‌ی پودر هیدرید تیتانیم باشد.

– با افزایش دمای مذاب و متلاشی شدن ذرات پودر و کاهش اندازه‌ی آن‌ها، سرعت واکنش شیمیایی عامل اصلی کنترل کننده بود.

مراجع

1. Divandari, M., Vahid gholpayghni, A.R. and Shahverdi, H.R., "Metallic Foams", *Iran university and science technology*, No. 453, Tehran, pp. 24-27, (2006).

2. Baumgärtner, F., Isabel Duarte, I. and Banhart, J., "Industrialization of Powder Compact Foaming Process", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 2, No.4, pp. 168-174, (2000).
3. Miyoshi, T., Itoh, M., Akiyama, S. and Kitahara, A., "ALPORAS Aluminum Foam: Production Process, Properties, and Applications", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 2, No. 4, pp. 179-183, (2000).
4. Duarte, I. and Banhart, J., "A Study of Aluminum Foam Formation Kinetics and Microstructure", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 2349-2362, (2000).
5. Banhart, J., "Manufacture, Characterization and Application of Cellular Metals and Metal foams", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 559–632, (2001).
6. Gergely, V., Curran, D.C. and Clyne, T.W., "Advance in The Melt Route Production of Closed Cell Aluminum Foams Using Gas-Generating Agents", Global Symposium on Materials Processing & Manufacturing, Processing & Manufacturing, Processing & Properties of Lightweight Cellular Metals & Structures, TMS ANNUAL MEETING, Seattle, Washington, 17–21 February, (2002).
7. Zeppelin, F. von, Hirscher, M., Stanzick, H. and Banhart, J., "Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2293–2300, (2003).
8. Babcsan, N., Leitlmeier, D., Degischer, H.P. and Banhart, J., "The Role of Oxidation in Blowing Particle-Stabilised Aluminum Foams", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, No. 6, pp. 421-428, (2004).

۹.رسولی، ع.، دیواندری، م.، شاهوردی، ح.ر. و بوترابی، م.ع.، "تولید فومهای فلزی به روش ذوبی با استفاده از مـواد حبـاب‌زا"، دومین همایش ملی فن آوریهای بومی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۲۹-۳۰ اردیبهشت ماه (۱۳۸۸).

۱۰. صدرنژاد، خ.، "فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی"، انتشارات امیرکبیر، تهران، صفحه ۲۹۰، (۱۳۷۲).

11. Padurets, L.N., Dobrokhotova, Zh. V. and Shilov, A.L., "Transformations in titanium dihydride phase", *International Journal of Hydrogen Energy 13*, Vol. 24, pp. 153-156, (1999).
12. Tsuchiya, B., Teshigawara, M., Nagata, S., Konashi, K., Yasuda, R., Nishino, Y., Nakagawa, T. and Yamawaki, M., "Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG Methods", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190, pp. 699–703, (2002).
13. Bobet, J.L., Even, C. and Quenisset, J.M., "On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 348, pp. 247–251, (2003).
14. Setoyama, D., Matsunaga, J., Ito, M., Muta, H., Kurosaki, K., Uno, M. and Yamanaka, S., "Thermal properties of titanium hydrides", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 344, pp. 298–300, (2005).
15. Gabis, J.E., Voit, A.P., Evard, E.A., Zaika, Yu.V., Chernov, I.A. and Yartys, V.A., "Kineics of Hydrogen Desorption from the Powders of Metals Hydrides", *Jouranl of Alloys and Compounds*, 404-406, pp. 312-316, (2005).

16. Matijasevic-Lux, B., Banhart, J., Fiechter, S., Gorke, O. and Wanderka, N., "Modification of Titanium Hydride for Improved Aluminum Foam Manufacture", *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 1887–1900, (2006).

17. Bhosle, V., Baburaj, E.G., Miranova, M. and Salama, K., "Dehydrogenation of TiH_2", *Materials and Engineering A356*, pp. 190-199, (2003).

18. Yang, D. and Hur, B., "The Relation between Thermal Decomposition Properties of Titanium Hydride and the Al Alloy Melt Foaming Process", *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 3635–3641, (2006).

19. Yang, D.H., Hur, B.Y., He, D.P. and Yang, S.R., "Effect of Decomposition Properties of Titanium Hydride on the Foaming Process and Pore Structures of Al Alloy Melt Foam", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 445–446, pp. 415–426, (2007).

۲۰. رسولی، ع.، شاهوردی، ح.ر.، دیواندری، م. و بوترابی، م.ع.، "بررسی تجزیه حرارتی پودر هیدرید تیتانیم (TiH_2) در دماهای بالا"، مجله فنی و مهندسی دانشگاه آزاد مشهد، دوره دوم، شماره اول، صفحه ۱–۱۲، پاییز (۱۳۸۷).

۲۱. رسولی، ع.، شاهوردی، ح.ر.، دیواندری، م. و بوترابی، م.ع.، "بررسی سینتیکی خروج هیدروژن از پودر هیدرید تیتانیم (TiH_2) در هوا"، دومین کنفرانس ملی ساخت و تولید ایران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، ۷–۸ آبان ماه (۱۳۸۸).

22. Banhart, J., "Metal Foams: Production and Stability", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 8, No.9, pp. 781-794, (2006).

23. Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams, 10^{th} Edition, Vol. 3, index2, pp. 54, (1992).

24. Haibel, A., Rack, A. and Banhart, J., "Why are Metal Foams Stable?", *Applied Physics Letters*, Vol. 89, 154102, (2006).

25. Frei, J., Gergely, V., Mortensen, A. and Clyne, B., "The Effect of Prior Deformation on the Foaming Behavior of "FORMGRIP" Precursor Material", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 4, No. 10, (2002).

26. Mazet, N., "Modeling of Gas–Solid Reaction, 1. NonPorous–Solid", *International Chemical Engineering*, Vol. 32, No. 2, April (1992).

27. Mazet, N., "Modeling of Gas–Solid Reaction, 2. Porous Solid", *International Chemical Engineering*, Vol. 32, No. 3, (1992).

۲۸. رسولی, علی و صدرنژاد، خطیب الاسلام، "شبیه‌سازی سرعت واکنشهای گاز– جامد (غیر متخلخل) با استفاده از مدل مزت"، مجله دانشکده فنی– دانشگاه تبریز، جلد ۲۹، شماره ۲، صفحه ۳۷–٤۹، پاییز (۱۳۸۱).